

Отзыв официального оппонента на диссертационную работу Родионова Ильи Сергеевича «Макрокинетика гетерогенно-каталитического процесса с псевдооживленным слоем катализатора на примере синтеза Фишера-Тропша», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ

### *Актуальность избранной темы*

В настоящее время имеется потребность в верифицированных макрокинетических моделях, которые связывали бы нестационарную гидродинамику псевдооживленного слоя катализатора с кинетикой экзотермических реакций синтеза метанола. Такие модели необходимы для проектирования высокоэффективных реакторов. Для промышленных катализаторов  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ , обладающих высокой селективностью по метанолу, но чувствительных к локальным перегревам, эта задача является существенной: традиционные реакторы с неподвижным слоем не всегда обеспечивают равномерный отвод тепла, а переход к псевдооживленному слою вносит дополнительные гидродинамические флуктуации, влияющие на тепло- и массообмен. Построение таких моделей требует совместного решения уравнений движения фаз, турбулентности и химической кинетики – задача, решение которой до настоящего времени является актуальным для процессов, протекающих в реакторах с секционированными распределительными решетками. Диссертация Родионова И.С., в которой на основе CFD-моделирования выполнено построение макрокинетической модели синтеза метанола, направлена на решение этой актуальной задачи. Установленные в работе количественные корреляции между гидродинамическими режимами и выходом продукта вносят вклад в развитие представлений о нестационарных химических превращениях в гетерогенных системах, что определяет ее актуальность для кинетики и катализа.

### *Содержание диссертации*

Диссертация Родионова И.С. имеет объем 118 страниц, включает 35 рисунков и 5 таблиц. Структура работы традиционна: введение, три главы, заключение и библиографический список из 134 источников.

**Введение** включает обоснование актуальности, постановку цели и задач, описание методологии, а также научную новизну, теоретическую и

практическую значимости, защищаемые положения, сведения об апробации и публикациях.

**Глава 1** представляет собой литературный обзор, в котором последовательно проанализированы: химия синтеза Фишера-Тропша, свойства катализаторов  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ , физико-химические основы псевдооживления, а также современные численные методы (двухжидкостная модель, метод дискретных элементов, подходы к моделированию турбулентности). В заключении обзора сформулированы направления собственного исследования.

В **главе 2** описывается объект исследования – гетерогенно-каталитический синтез метанола в реакторе с псевдооживленным слоем катализатора  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ , а также расчетная область – одна ячейка распределительной решетки слоя частиц из вертикальных пластин (выбор одной ячейки обоснован, что позволило снизить вычислительные затраты и применить дискретную модель). Приведены уравнения движения газовой и твердой фаз, модель турбулентности *realizable k-ε*, замыкающие соотношения для континуального описания твердой фазы.

**Глава 3** содержит результаты вычислительных экспериментов. Представлены анализ сеточной сходимости, определение минимальной скорости псевдооживления и идентификация режимов (поршнеобразного, кипящего, турбулентного) с помощью FFT-анализа флуктуаций давления. Показаны результаты калибровки двухжидкостной модели по данным дискретной модели. Построена макрокинетическая модель синтеза метанола на основе модифицированного уравнения Аррениуса с последующей интеграцией этой модели в CFD-расчет. Также показаны результаты расчетов континуальной модели, показавшие противofазную корреляцию между колебаниями гидравлического сопротивления и выхода метанола.

В **заключении** обобщены основные итоги работы, представлены варианты развития темы диссертации.

Диссертация изложена логично, отличается системным подходом – от построения верифицированных гидродинамических моделей до установления макрокинетических закономерностей, значимых для проектирования промышленных реакторов.

### ***Научная новизна***

К числу новых результатов, впервые полученных автором, относятся следующие. Для системы «газ – полидисперсные частицы Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и инертного материала» в геометрии вертикальных распределительных решеток подобраны эмпирические параметры замыкающих соотношений двухжидкостной модели (предел упаковки 0.63, фрикционный предел 0.6, угол внутреннего трения 29°, коэффициент восстановления 0.92), а для модели межфазного сопротивления Гидаспова введен поправочный коэффициент 0.225, компенсирующий отличие от результатов дискретного моделирования. Кроме того, впервые для реактора с псевдооживленным слоем синтеза метанола построена макрокинетическая модель на основе модифицированного уравнения Аррениуса, в которой литературные экспериментальные скорости реакций пересчитаны в объемные с учетом массовой концентрации катализатора; путем решения обратной задачи подобраны параметры для реакций гидрирования CO<sub>2</sub> и паровой конверсии CO, обеспечивающие погрешность не более ± 5% в диапазоне температур 473-573 К. Также впервые на количественном уровне установлено, что флуктуации гидравлического сопротивления псевдооживленного слоя и колебания выхода метанола находятся в противофазе (максимумы продукта соответствуют моментам взвешивания слоя), что объясняет влияние нестационарной гидродинамики на макрокинетику процесса.

### ***Степень обоснованности и достоверности результатов, научных положений, выводов, рекомендаций***

Достоверность подобранных эмпирических параметров двухжидкостной модели и поправочного коэффициента к модели Гидаспова следует из того, что расчеты выполнены в программном пакете ANSYS Fluent, который в настоящее время в мировой практике CFD-расчетов является своего рода эталонным программным продуктом. Предварительно проведен анализ сеточной независимости (сравнение сеток на 5500, 18000 и 34000 ячеек), а результаты континуальной модели удовлетворительно согласуются с дискретной моделью по среднему гидравлическому сопротивлению и визуализации решения моделей. Систематическое завышение сопротивления в TFM на ~50 Па (менее 10% от среднего значения) признается допустимым для инженерных приложений.

О достоверности макрокинетической модели синтеза метанола свидетельствует сопоставление расчетных скоростей реакций гидрирования  $\text{CO}_2$  и паровой конверсии  $\text{CO}$  с экспериментальными данными независимых авторов: отклонение не превышает  $\pm 5\%$  во всем диапазоне температур 473-573 К. Это подтверждает корректность редукции исходной кинетической схемы и найденных параметров модифицированного уравнения Аррениуса.

Обоснованность вывода о противофазной корреляции между флуктуациями гидравлического сопротивления слоя и выходом метанола базируется на FFT-анализе зависимостей давления и концентрации метанола от времени, зарегистрированных на интервале не менее 2 секунд модельного времени. Корреляция воспроизводится на нескольких гидродинамических режимах, а характерные частоты в спектрах давления и концентрации метанола совпадают; дополнительные подтверждения дают цветные контуры скорости реакции и объемной доли катализатора.

### ***Значимость диссертации для науки и практики***

Вклад работы в развитие кинетики и гетерогенного катализа определяется двумя аспектами. С одной стороны, предложенная методология совместного решения гидродинамических уравнений и уравнений химической кинетики расширяет возможности моделирования экзотермических процессов в секционированных псевдооживленных слоях, а обнаруженная количественная связь между режимом псевдооживления и выходом метанола углубляет понимание того, как нестационарные гидродинамические условия влияют на макрокинетику. С другой стороны, практическую ценность представляют эмпирические параметры двухжидкостной модели, позволяющие при проектировании реакторов выбирать рабочие скорости газа (1.4, 3.0 и 5.0 м/с) и оценивать гидравлическое сопротивление слоя, а также выявленная корреляция между флуктуациями давления и концентрацией продукта – она может служить основой для оперативной диагностики нежелательных явлений (поршнеобразования, каналобразования) в промышленных аппаратах.

### ***Замечания***

1. В работе рассмотрены два варианта численного моделирования: CFD-DEM и CFD-TFM. Результаты моделирования CFD-DEM используются для настройки модели CFD-TFM. При этом нет обоснования необходимости предварительного построения модели CFD-DEM. Более интересна была бы

демонстрация попытки построения модели CFD-TFM на основе, например, экспериментальных данных. Из этих результатов можно сделать вывод о необходимости предварительного построения модели CFD-DEM.

2. В работе подобраны значения предела упаковки, фрикционного предела, угла внутреннего трения и коэффициента восстановления, однако не проведен количественный анализ того, насколько критичны эти параметры для ключевых выходных характеристик (гидравлическое сопротивление, высота слоя, выход метанола). Отсутствие оценки погрешности, вносимой каждым параметром, снижает обоснованность экстраполяции результатов на другие масштабы и условия.

3. Моделирование проведено только для одной ячейки распределительной решетки, причем на верхней границе области заданы «мягкие» граничные условия (например, выход газа). В реальном реакторе ячейки взаимодействуют друг с другом через перетоки газа и частиц, а верхние слои частиц испытывают влияние нижележащих. В работе не обсуждается, как эти упрощения могут повлиять на прогностическую способность модели при масштабировании до промышленного аппарата.

4. Особенностью моделирования каталитических процессов с псевдооживленным слоем является меняющееся значение объемной доли твердых частиц в каждый момент времени в расчетных ячейках. Так как многие химические реакции протекают в присутствии катализатора, то важной задачей является правильный учет объема твердых частиц в каждой расчетной ячейке и площади контакта газа с твердой фазой. Рисунки демонстрируют адекватность построенной модели. Но описания модели учета объема катализатора в расчетных ячейках отсутствует.

### ***Заключение***

Диссертация и автореферат идентичны между собой и оформлялись по ГОСТ Р 7.0.11-2011. Основное содержание диссертации отражено в 3 статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки России для опубликования результатов диссертаций, а также в 3 публикациях в сборниках материалов международных и всероссийских конференций.

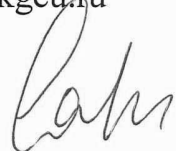
Диссертация Родионова Ильи Сергеевича является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена актуальная и значимая для кинетики и катализа газохимических процессов задача установления количественных связей между гидродинамическими условиями и

макрокинетикой экзотермического каталитического процесса синтеза метанола в секционированном псевдооживленном слое. Работа отвечает критериям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842 «О порядке присуждения ученых степеней». Считаю, что Родионов Илья Сергеевич достоин присуждения степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

**Официальный оппонент:**

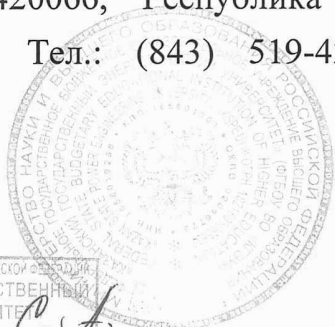
кандидат физико-математических наук (1.1.9 (01.02.05) Механика жидкости, газа и плазмы), доцент (1.2.2. Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ), заведующий кафедрой информационных технологий и интеллектуальных систем ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет»,  
Тел.: +78435194326, e-mail: solovev.sa@kgeu.ru

Соловьев Сергей Анатольевич



09.06.2026

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский государственный энергетический университет». Адрес: 420066, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Красносельская, д. 51. Тел.: (843) 519-42-20, <https://kgeu.ru/>, e-mail: [kgeu@kgeu.ru](mailto:kgeu@kgeu.ru)



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФГБОУ ВО «КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
Соловьева С.А.  
подпись

Кабирашманова О.А.  
09.06.2026

Вход. № 05-9034  
« 10 » 06 2026 г.  
подпись 